

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/082970 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 63/78,**  
B01D 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014214

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Dezember 2004 (14.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 010 146.9  
27. Februar 2004 (27.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**  
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILHELM, Fritz**  
[DE/DE]; Rendeler Strasse 79a, 61184 Karben (DE).  
**DEISS, Stefan [DE/DE];** Rheinstrasse 7, 55296 Harxheim  
(DE).

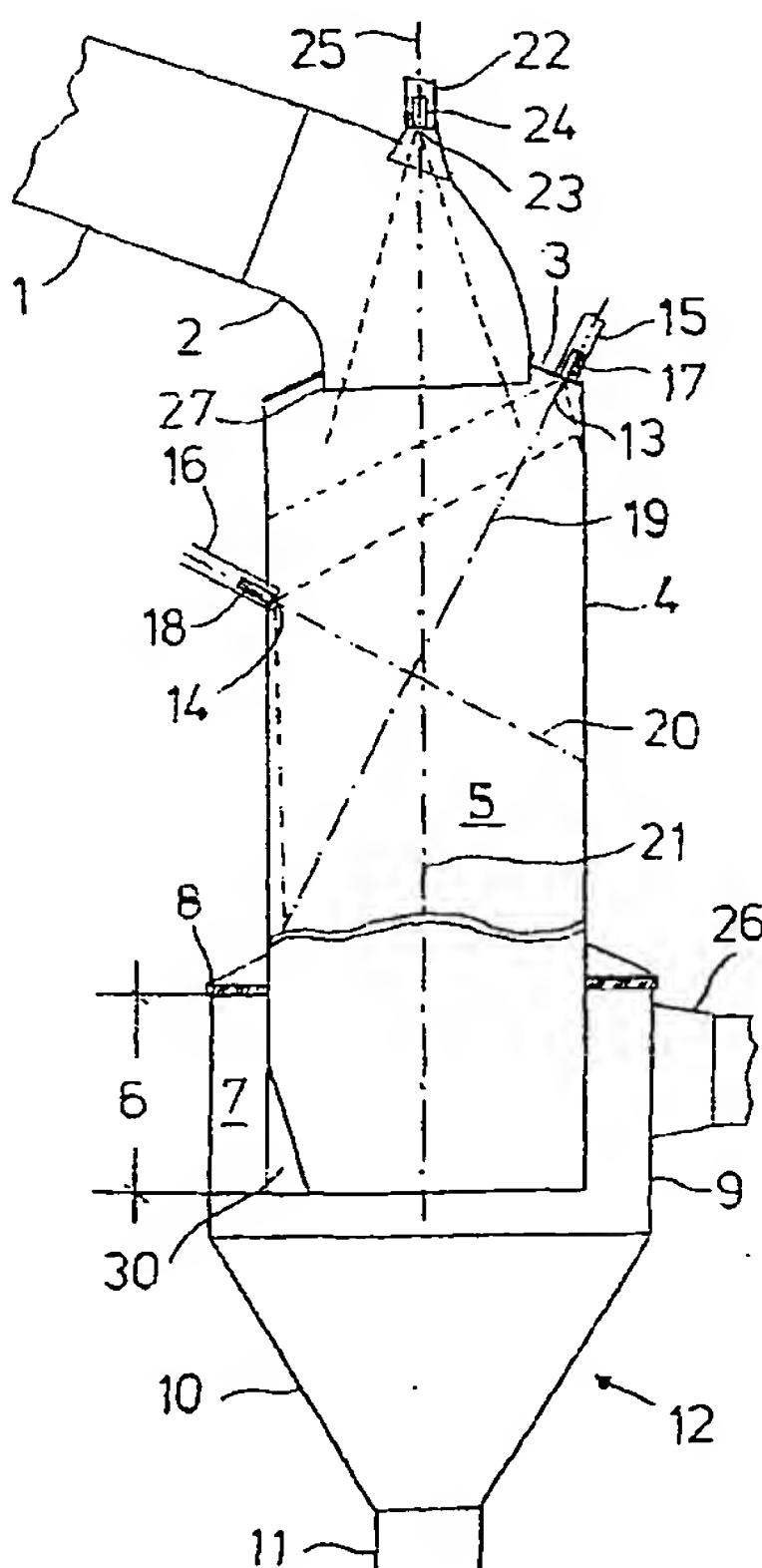
(74) Anwalt: **MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann;** Metz-  
lerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF POLYESTERS AND COPOLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERN UND COPOLYESTERN



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing polyesters by means of esterification or re-esterification, precondensation of the esterified/re-esterified product, and polycondensation of the precondensed product at a pressure of 0.2 to 500 mbar and a temperature of 230 to 330 °C. According to said method, the vapors formed during precondensation and polycondensation are condensed and the obtained cooled diol is redirected into the condensation stage. In order to improve the degree of separation, the vapors are directed into a bottomless direct contact condenser, the base of which is immersed into the top funnel-shaped section of a barometrically dipped downpipe so as to form an annular space, cooled diol is sprayed into the vapors in the top section of the direct contact condenser, the remaining vapors are recovered via the annular space, and the formed polymer aggregates are removed.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Veresterung oder durch Umesterung, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts bei einem Druck von 0.2 bis 500 mbar und einer Temperatur von 230 bis 330 °C werden die bei der Vorkondensation und der Polykondensation gebildeten Brüden kondensiert und das anfallende gekühlte Diol in die Kondensationsstufe zurückgeführt. Zur Verbesserung des Abscheidegrads werden die Brüden in einen bodenlosen Mischkondensator, der unter Bildung eines Ringraums mit seinem Fuß in den oberen trichterförmigen Abschnitt eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs eintaucht, geleitet, gekühltes Diol im oberen Abschnitt des Mischkondensators in die Brüden gesprüht, die Brüdenreste über den Ringraum ausgeleitet und die gebildeten Polymeraggregate entfernt.

WO 2005/082970 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsdruckstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsdruckstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsdruckstufe, indem der Druck in den Reaktionsdruckstufen für die Vorkondensation und Polykondensation im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur im Bereich von 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird.

Die bei der Herstellung von Polyethylterephthalat (PET) aus Terephthalsäure (TPA) oder Dimethylterephthalat (DMT) und Äthandiol (EG) im Vakuum gebildeten Brüden enthalten neben dem Spaltdiol noch leichtsiedende Neben- und Abbauprodukte, wie Wasser, Methanol, Acetaldehyd, die zusammen mit Leckluft einen vergleichsweise hohen Molanteil inerter nicht kondensierbarer Bestandteile im Brüdengemisch bewirken. Durch diese inerten Bestandteile wird die Intensität des Wärmeübergangs bei der Kondensation der Brüden eingeschränkt. Da die Strömung der Brüden in der Kondensationsanlage laminar ist, erfordert die Abkühlung der Brüden auf den Taupunkt des Diols eine vergleichsweise sehr viel längere Zeit als

die eigentliche Kondensation. Neben den leichtsiedenden Neben- und Abbauprodukten destillieren in begrenztem Umfang auch Monomere und Oligomere, die an kalten Wänden der Kondensationsanlage sublimieren oder sich im Kreislaufdiol lösen. Die gelösten Monomere und Oligomere neigen jedoch dazu, an unterkühlten oder turbulenten Strömungen unterliegenden Wand- und/oder Leitungsbereichen der Kondensationsanlage zu kristallisieren, so dass diese Bereiche die Kühlung des Diols behindern oder beim Einsatz von Spritzdüsen die Leitungen verstopfen. Darüberhinaus lagern sich in den Brüden mitgeführte aerosolartig feine Produkttröpfchen im Übergangsbereich der Brüdenzuleitung zur kalten, unbenetzten Kondensatorwand ab und verfestigen sich zu größeren Ablagerungen, die einen störungsfreien Betrieb der Kondensationsanlage bzw. eine stabile Polymerproduktion beeinträchtigen.

In der US-A-2793235 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyester beschrieben, bei dem die Brüden einem Sprühkondensator mit unbeheiztem konischen, vier Sprühdüsen aufweisenden Deckel zentral von oben aufgegeben und Kondensat zentral unten abgezogen wird. Die verbleibenden Brüdenreste werden seitlich abgezogen und einem Tröpfchenabscheider (Demister) mit benetzten Drahtgeweben und nachgeschaltetem Abscheider (Catch Pot) zugeführt, die an einem gemeinsamen EG-Kreislauf mit Abtauchbehälter, Umwälzpumpe und Kühler angeschlossen sind. Um ein Verstopfen des Kondensatorsystems mit Oligomeren zu vermeiden, wird ein esterfreies EG durch alkalische Esterverseifung erzeugt. In nachteiliger Weise entstehen bei diesem Verfahren Esterverluste; die entsprechende Entsorgung der Alkalisalze der TPA ist mit einem beachtlichen Aufwand verbunden. Durch die Zuschaltung von Tröpfchenabscheider mit nachgeschaltetem Abscheider entstehen erhebliche Druck- und Energieverluste. Am kalten Deckel des Sprühkondensators und an den darin angebrachten Düsen resultieren aus Oligomeren bestehende Produktablagerungen, die eine erhöhte Störanfälligkeit des Sprühkondensators verursachen. Gemäß einer zwischenzeitlich in der Fachwelt bekannten Weiterentwicklung ist der Deckel des Sprühkondensators beheizbar und der Deckel wird periodisch mechanisch gereinigt, während Tröpfchenabscheider und Abscheider durch einen zweiten Sprühkondensator ersetzt sind.

Bei dem in der DE-A-1503688 und der US-A-3468849 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von PET soll die Bildung von Rückständen im Kondensator dadurch vermieden werden, dass die Brüden seitlich in den beheizten Kopfbereich eines senkrechten, nach unten offenen Zylinder einströmen, der in ein unbeheiztes, mit einem ersten Kranz von Spritzdüsen ausgestattetes Fallrohr übergeht. Bis zum unteren Ende des beheizten Zylinders ist eine rotierende koaxiale Reinigungswindel geführt. Das untere Ende des Fallrohrs ist unter Bildung eines äußeren Ringraums von einem Zylinder mit Auslaufkonus umgeben. Die restlichen Brüden werden am Ende des Fallrohrs in den äußeren Ringraum umgelenkt und passieren dort einen zweiten Kranz von Spritzdüsen. Die verbleibenden Brüden werden vom oberen Ende des Ringraums an einen nachgeschalteten Verdichter weitergeleitet. Es ist von Nachteil, dass es bei einem solchen Sprühkondensator zur Sublimation von in den Brüden enthaltenen Oligomeren im Übergangsbereich vom beheizten Kopfbereich zum unbeheizten Fallrohr kommen kann. Bei horizontaler Ausrichtung der Spritzdüsen ist die Verweilzeit einzelner Tropfen des Kühleisprüh extrem kurz und das Sprühvolumen klein, so dass die Kühlwirkung eingeschränkt ist. In dem zwischen Fallrohr und dem das Fallrohr umgebenden Zylinder bestehenden äußeren Ringraum ist es technisch schwierig, einen lückenfreien Sprüh zu erzeugen, so dass sich eine optimale Abscheidung und ein von Oligomeren freier Brüdenrest nicht erzielen lassen.

Bekannt ist auch, den Brüdenstrom senkrecht von oben in einen liegenden mit Kreislaufdiol teilweise gefüllten Behälter mit randgängigem Kratzrührwerk einzuleiten, in dem die Brüden vorgereinigt bzw. in einen senkrechten mehrstufigen Fallfilmkondensator umgelenkt und im Gegenstrom zum Waschdiol gekühlt und kondensiert werden. Die restlichen Brüden werden am Kondensatorkopf abgeleitet und einer Vakuumpumpe zugeführt. Abgesehen davon, dass bei diesem Verfahren eine vergleichsweise große Menge an Kreislaufdiol erforderlich ist, bestehen partiell unbenetzte Wandbereiche im Kondensator sowie gesteigerte Strömungswiderstände des Kondensatorsystems, die betriebliche und energetische Nachteile beinhalten. Entscheidender Nachteil ist jedoch der mechanisch-technische Aufwand.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen hohen Abscheidegrad der in den bei dem eingangs beschriebenen Verfahren gebildeten Brüden enthaltenen

kondensierbaren Bestandteile in der Kondensationsstufe bei eingeschränkten Druck- und Energieverlusten sowie unter Verzicht auf mechanische Reinigungsapparate zu erreichen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators, der mit seinem fußseitigen Bereich unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich des Mischkondensators befindlichen randständigen Öffnungen von Sprühdüsen im Kreislauf geführtes, gekühltes Diol gesprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden.

Im Hinblick auf den angestrebten Effekt des versprühten Diols ist es von Vorteil, wenn nach einem weiteren Erfindungsmerkmal der nach SAUTER bestimmte mittlere Tropfendurchmesser  $d_s$  des versprühten Diols 0,5 bis 2,5 mm und die mittlere Tropfenflugdauer des versprühten Diols 0,05 bis 0,5 s betragen.

Die aus dem Mischkondensator geleiteten Brüdenreste werden im Anschluss auf einen höheren Druck verdichtet und anteilig weiter kondensiert.

Die feinstückigen Polymeraggregate werden als Siebrückstand abgetrennt und/oder zusammen mit dem überschüssigen Diol aus dem Abtauchbehälter des Fallrohrs ausgeleitet.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass die Innenwand des Mischkondensators vollständig mit einem Rieselfilm aus rückgeführtem Diol benetzt wird, um die Sublimation von Oligomeren und Monomeren an kalten Zonen des Mischkondensators zu vermeiden. Der Rieselfilm wird durch das versprühte Diol verstärkt bzw. stabilisiert und am unteren Rand des Mischkondensators in einen bis auf die Trichterwand des Fallrohrs reichenden senkrechten geschlossenen Fallfilm

überführt, so dass der Raum für die Wirkung des versprühten Diols bis zum trichterseitigen Ende des Fallfilms reicht.

Bei der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind die in einer Ebene befindlichen Öffnungen der Sprühdüsen gegenüber denjenigen der benachbarten Ebene am Umfang des Mischkondensators versetzt angebracht. Durch diese Maßnahme ist der gesamte Querschnitt des Mischkondensators mit rückgeführtem Diol abgedeckt, so dass bei Ausfall einer Sprühdüse örtlich zwar ein gradueller Rückgang der Tropfenhäufigkeit jedoch keine Lücken entstehen. Durch die Überlagerung der Sprühbilder der Sprühdüsen werden neben einer optimalen Raumnutzung des Mischkondensators eine weitgehende Homogenität des Diolsprühs und ein effizienter Wärmetausch zwischen den heißen Brüden und dem kalten Diol erreicht. Infolge einer gesteigerten Tropfendichte des versprühten Diols im oberen Abschnitt des Mischkondensators wird eine beschleunigte Abkühlung der Brüden auf den Taupunkt des Diols erzielt.

Eine Optimierung der vorstehend beschriebenen Wirkungen wird erreicht, wenn nach weiteren Erfindungsmerkmalen die von den Sprühdüsen geformten Sprühbilder die Gestalt eines Vollkegels mit einem Streuwinkel im Bereich von 60 bis 140 ° aufweisen und im Rahmen der erfinderischen Ausgestaltung die von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 60 bis 120 ° und die von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 100 bis 140 ° besitzen.

Die Achsen der Vollkegel schneiden die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 75 °, wobei die Achsen der von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 60° und die Achsen der von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel von 50 bis 75 ° schneiden.

In der Regel sind die von den Sprühdüsen gebildeten Vollkegel kreisförmig. Alternativ können die in mindestens einer der kopfseitigen Ebenen angeordneten Sprühdüsen das Sprühbild eines rechteckigen Vollkegels besitzen.

Um die Menge des im Kreislauf geführten Diols zu reduzieren, wird im gekrümmten Bereich der Brüdenleitung zum Mischkondensator vor der Rohrmündung in den Mischkondensator nahezu senkrecht im Kreuz-Gleichstrom mit den fallenden Brüden frisches Diol mittels einer Flüssigkeitsdruckdüse, vorzugsweise einer Nebeldüse mit dem Zerstäubungsbild eines Hohlkegels, dessen Achse angenähert coaxial zur senkrechten Achse des Mischkondensators ausgerichtet ist, mit einem Streuwinkel im Bereich von 15 bis 45 ° zerstäubt. Auf diese Weise wird der überwiegende Teil der Brüden einer zusätzlich beschleunigten Kühlung durch Verdampfen feinsten Tröpfchen unterworfen. Ferner wird eine deutliche Abnahme des Bedarfs an Diol erzielt.

Bei dem Mischkondensator sind erfindungsgemäß in den Ebenen, in denen rückgeführtes Diol versprüht wird, wenigstens je drei Öffnungen von Sprühdüsen vorgesehen, wobei die Öffnungen der Sprühdüsen einer Ebene gegenüber denjenigen der zweiten Ebene in der Draufsicht jeweils um den halben Zentrwinkel zwischen zwei benachbarten Sprühdüsen einer Ebene versetzt angeordnet sind.

Eine besondere Ausgestaltung der Vorrichtung besteht darin, dass der Deckel des Mischkondensators und das in der Eintrittsöffnung des Deckels angeordnete Brüdenrohr beheizbar sind.

Nach einem besonderen Erfindungsmerkmal sind die Sprühdüsen der oberen kopfseitigen Ebene im Deckel, vorzugsweise wärmeisoliert, positioniert.

Zweckmäßigerweise sind die Sprühdüsen und die Flüssigkeitsdruckdüse über eine Lanze oder ein Ventil gehalten.

Um Ablagerungen von erstarrendem Polymer an den Austrittsöffnungen der Sprühdüsen unterhalb der Brüdenmündung in den Mischkondensator zu vermeiden, ragt das Ende des in dem Deckels des Mischkondensators angeordneten

Brüdenrohrs über die Innenwand des Deckels hinaus und weist eine scharfe Abtropfkante auf, von der aus im Brüdenrohr gebildete Polymerstrahlen direkt in den Sprühraum des Mischkondensators geleitet, dort zu begrenzt großen Aggregaten verfestigt und mit dem Diol über das Fallrohr ausgespült, im Abtauchbehälter des Fallrohrs aufgefangen und von dort separat ausgeschleust oder zusammen mit überschüssigem Diol entfernt werden. Alternativ ist auf der Innenwand des Deckels ein außerhalb des Brüdenrohrs konzentrisch umlaufender Ring als Abtropfkante angebracht.

Für das Entfernen der Brüdenreste aus dem Mischkondensator ist es von Vorteil, den fußseitigen Rand des Mischkondensators diametral gegenüber dem Restbrüdenabfluß aus dem zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand der trichterförmigen Erweiterung des barometrisch abgetauchten Fallrohrs bestehenden Ringraum mit einer Ausnehmung zu versehen. Alternativ ist dort der fußseitige Rand mit ganzen oder abschnittsweisen Sägezahnprofilen versehen.

Nach einem zusätzlichen Erfindungsmerkmal ist auf der Innenseite des Mischkondensators im oberen zylindrischen Randbereich eine umlaufende Ringdüse angebracht.

Die Erfindung ist in der Zeichnung beispielhaft dargestellt und wird nachstehend näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch einen Mischkondensator mit nachgeschaltetem barometrisch abgetauchten Fallrohr,

Fig. 2 eine schematische Draufsicht auf den Mischkondensator mit eingezeichneten Sprühdüsen,

Fig. 3 ein schematisches Verfahrensfießbild.

Die über die Rohrleitung (1) zugeführten, eine Temperatur von ca. 280 °C aufweisenden, in geringer Menge Oligomere und Polymere enthaltenden Brüden werden bei einem Vakuum von 1 mbar über den Rohrleitungskrümmen (2), der in die in dem beheizbaren Deckel (3) des Mischkondensators (4) befindliche Brüdenmündung übergeht, in den Sprühraum (5) des Mischkondensators (4)

eingeleitet. Der Mischkondensator (4) taucht mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben geschlossenen Ringraums (7) mit einer ebenen Abdeckung (8) in einen aus einem zylinderförmigen Abschnitt (9) und einem nach unten sich anschließenden kegelstumpfförmigen Abschnitt (10) bestehenden, mit einem barometrisch abgetauchten Fallrohr (11) verbundenen Trichter (12) ein. Über die im Deckel (3) und im oberen Bereich des Mischkondensators (4) angebrachten Öffnungen (13,14) von in Hüllrohren (15,16) befindlichen Sprühdüsen (17,18) mit dem Sprühbild von Vollkegeln mit einem Streuwinkel von  $85^\circ$  bzw.  $120^\circ$ , deren Achsen (19,20) die Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel von  $25^\circ$  bzw.  $65^\circ$  schneiden, wird gekühltes rückgeführtes Diol in die Brüden versprüht. Durch die in dem Rohrleitungskrümmers (2) am Ende eines Hüllrohrs (22) gelegene Öffnung (23) einer Nebeldüse (24) mit dem Zerstäubungsbild eines mit seiner Achse (25) näherungsweise coaxial mit der Achse (21) des Mischkondensators (4) ausgerichteten Hohlkegels mit einem Streuwinkel von  $35^\circ$  wird frisches Diol im Kreuz-Gleichstrom mit den Brüden zerstäubt. Die nach der Kondensation übrigbleibenden Brüdenreste werden über den zwischen dem fußseitigen Abschnitt (6) des Mischkondensators (4) und dem zylinderförmigen Abschnitt (9) des Trichters (12) bestehenden Ringraum (7) abgesaugt und über die Rohrleitung (26) ausgeleitet. Das an der Innenwand des Rohrleitungskrümmers (2) sich abscheidende schmelzflüssige Polymer fließt zu dem als Abtropfkante (27) ausgebildeten, überstehenden Ende der Rohrmündung und tropft strähnenartig in den Sprühraum (5) des Mischkondensators (4) ab. Die in dem Mischkondensator (4) verfestigten, feinstückigen Polymeraggregate werden zusammen mit dem Diol über den kegelstumpfförmigen Abschnitt (10) des Trichters (12) in das barometrisch abgetauchte Fallrohr (11) geleitet und mit einem in dem Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) angeordneten Sieb (29) aufgefangen. Im der Rohrleitung (26) diametral gegenüberliegenden Randbereich ist die Wand des Mischkondensators (5) mit einer Durchbrechung (30) versehen, womit ein unkontrollierter direkter Abzug von mit Diol beladenen Brüdenresten vermieden wird.

Die Höhe der Diolsäule im Fallrohr (11) hängt von dem in dem Mischkondensator (4) herrschenden Druck  $p$  ab. Bei einem äußeren Luftdruck  $p_0$  im Abtauchbehälter (28) erreicht die Diolsäule der Dichte  $\rho$  im Fallrohr (11) eine Differenzhöhe  $H = [p_0 - p]/\rho g$ . Über die Kreislaufleitung (31) wird Diol mit der Pumpe (32) über den Kühler (33) aus

dem Abtauchbehälter (28) zu den Öffnungen (13,14) der Sprühdüsen (17,18) gefördert. Durch das Fallrohr (11) gelangt kondensiertes Diol und aus der Nebeldüse (24) zugemischtes Frischdiol zurück in den Abtauchbehälter (28). Überschüssiges Diol wird über die Leitung (34) abgeleitet. Frisches Diol wird alternativ über die Leitung (35) dem Abtauchbehälter (28) zugeführt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe, indem der Druck in der Vorkondensations- und in der Polykondensationsstufe im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators (4), der mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums (7) in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt (9,10) eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs (11) eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich befindlichen randständigen Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) im Kreislauf geführtes, gekühltes Diol gesprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nach SAUTER bestimmte mittlere Tropfendurchmesser  $d_s$  des versprühten Diols im Bereich von 0.5 bis 2.5 mm liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mittlere Tropfenflugdauer des versprühten Diols 0.05 bis 0.5 s beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aus dem Mischkondensator (4) ausgeleiteten Brüdenreste auf einen höheren Druck verdichtet und anteilig weiter kondensiert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die feinstückigen Polymeraggregate im Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) durch Sieben abgetrennt und/oder zusammen mit dem überschüssigen Diol aus dem Abtauchbehälter (28) ausgeleitet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Innenwand des Mischkondensators (4) vollständig mit einem Rieselfilm aus rückgeführtem Diol zur Bildung eines geschlossenen Films benetzt wird.
7. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe, indem der Druck in der Vorkondensations- und in der Polykondensationsstufe im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur im Bereich von 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird, wobei in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators (4), der mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums (7) in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt (12) eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs (11) eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich befindlichen randständigen Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) im Kreislauf geführtes gekühltes Diol versprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand (9) des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in einer Ebene befindlichen Öffnungen (13) der Sprühdüsen (17) gegenüber den Öffnungen (14) der Sprühdüsen (18) der

benachbarten Ebene am Umfang des Mischkondensators (4) versetzt angebracht sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von den Sprühdüsen geformten Sprühbilder die Gestalt eines Vollkegels mit einem Streuwinkel von 60 bis 140 ° besitzen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (13) gebildeten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 60 bis 120 ° und die von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen (14) gebildeten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 100 bis 140 ° besitzen.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achsen (19,20) der von den Sprühdüsen (13,14) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 75 ° schneiden.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achsen (19) der von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (13) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 60 ° und die Achsen (20) der von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen (18) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 50 bis 75 ° schneiden.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sprühdüsen (17,18) das Sprühbild eines kreisförmigen Vollkegels besitzen.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in einer der kopfseitigen Ebenen angeordneten Sprühdüsen (17) die Sprühbild eines rechteckigen Vollkegels besitzen.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass im gekrümmten Bereich der Brüdenleitung (2) zum Mischkondensator (4) vor der Rohrmündung eine Flüssigkeitsdruckdüse (24), vorzugsweise eine Nebeldüse, zum Zerstäuben von frischem Diol in die eingeleiteten Brüden mit dem Zerstäubungsbild eines kreisförmigen Hohlkegels mit einem Streuwinkel im Bereich von 15 bis 45 ° angebracht ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achse des Zerstäubungsbilds des Hohlkegels annähernd coaxial zur Achse des Mischkondensators ausgerichtet ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den Ebenen, in denen rückgeführtes Diol versprüht wird, wenigstens je drei Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) vorgesehen und die in einer Ebene befindlichen Öffnungen von Sprühdüsen gegenüber denjenigen der zweiten Ebene in der Draufsicht jeweils um den halben Zentriwinkel zwischen zwei benachbarten Sprühdüsen einer Ebene versetzt angeordnet sind.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Deckel (3) des Mischkondensators (4) und das in der Eintrittsöffnung des Deckels angeordnete Brüdenrohr (2) beheizbar sind.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der obersten kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (17) im Deckel (3) des Mischkondensators (4), vorzugsweise wärmeisoliert, positioniert sind.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sprühdüsen (17,18) bzw. die Flüssigkeitsdruckdüse (24) über eine Lanze und/oder ein Ventil gehalten sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ende des in dem Deckel (3) des Mischkondensators (4) angeordneten

Brüdenrohrs (2) über die Innenwand des Deckels hinausragt und eine scharfe Abtropfkante (27) aufweist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Innenwand des Deckels (3) des Mischkondensators (4) einen außerhalb des Brüdenrohrs (2) konzentrisch umlaufenden Ring als Abtropfkante aufweist.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass diametral gegenüber der Ableitung (26) für die Brüdenreste aus dem Ringraum (7) der fußseitige Rand des Mischkondensators (4) eine Ausnehmung (30) besitzt.
23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass der fußseitige Rand des Mischkondensators (4) ganz oder abschnittsweise mit Sägezahnprofilen versehen ist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf der Innenseite des Mischkondensators (4) im oberen zylindrischen Randbereich eine umlaufende Ringdüse angeordnet ist.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) eine Auffangvorrichtung (29), vorzugsweise ein Siebkorb, für die mit dem Diol ausgespülten feinstückigen Polymeraggregate angeordnet ist.

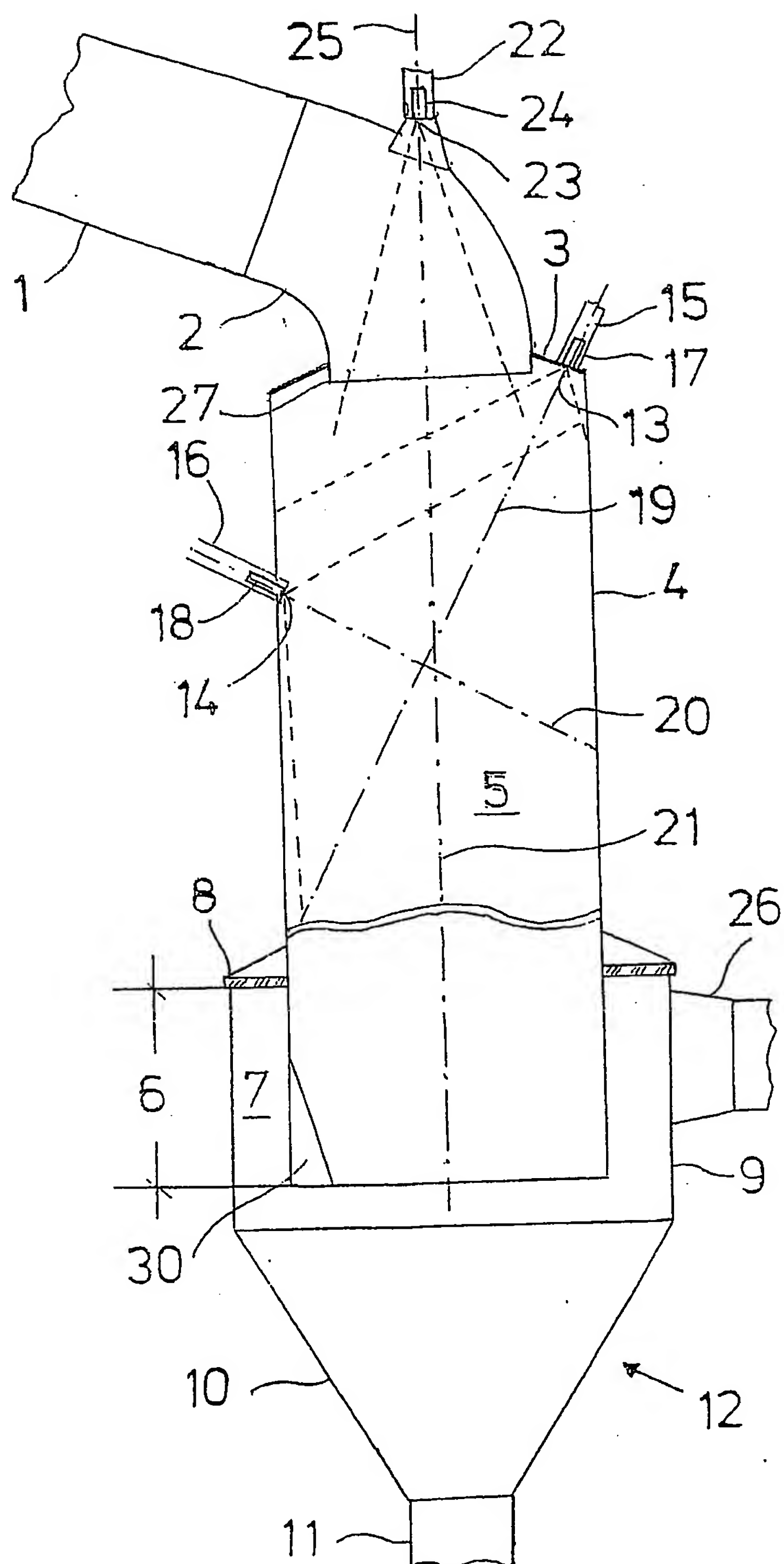


FIG. 1

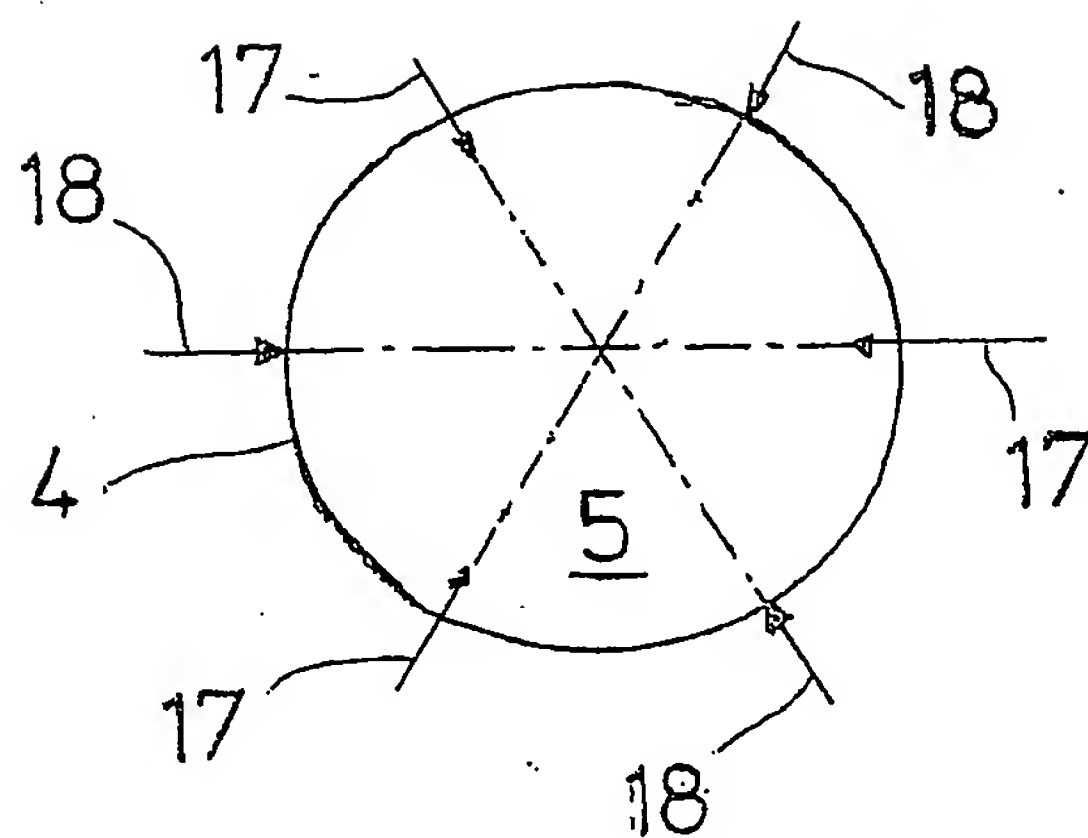


FIG. 2

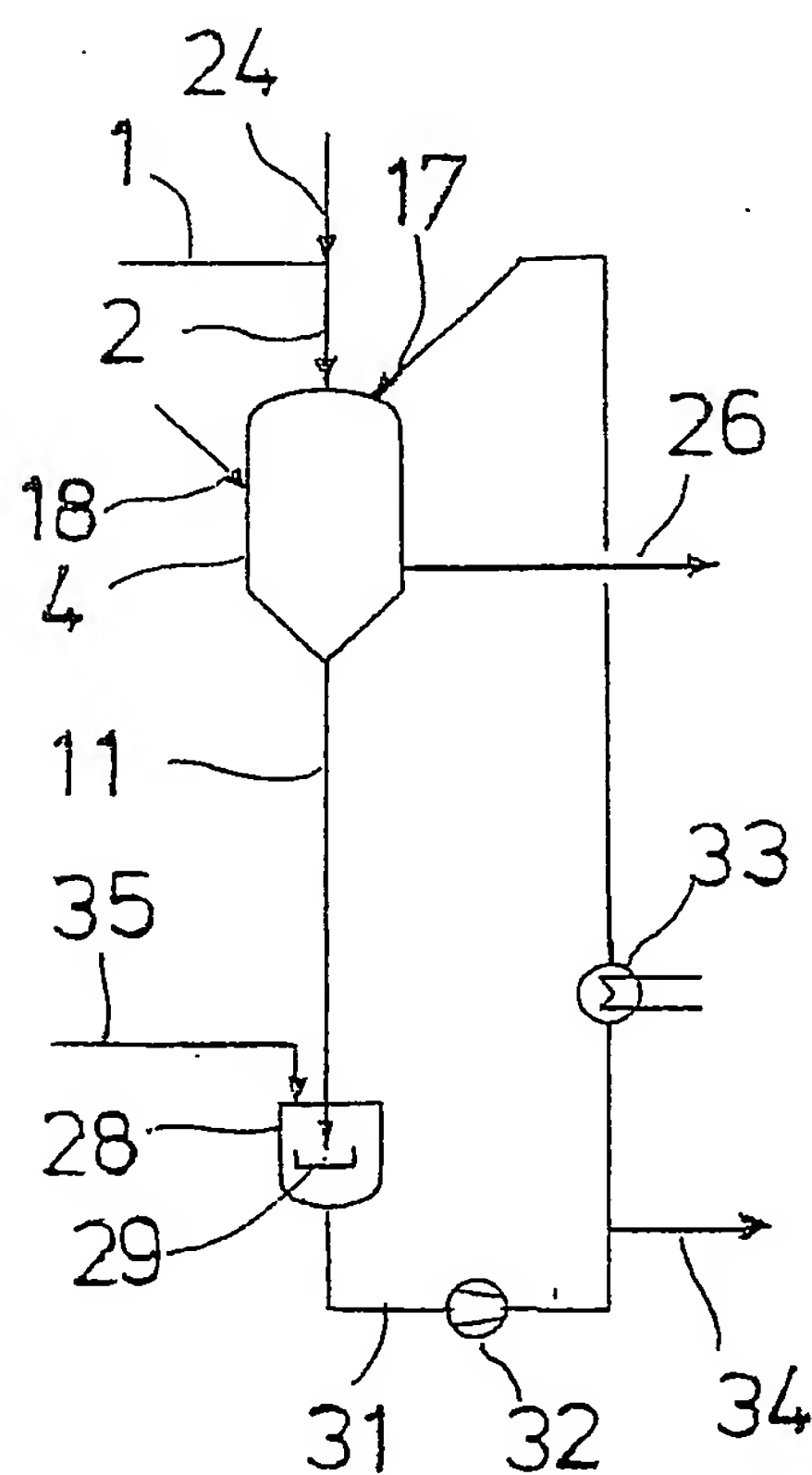


FIG. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/014214

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G63/78 B01D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 03 688 A1 (KARL FISCHER, APPARATE- U. ROHRLEITUNGSBAU; CHATILLON S.A. ITALIANA PER) 5 February 1970 (1970-02-05) cited in the application figure 1 page 5, paragraph 2 -----	1-25
Y	US 2 793 235 A (JENKINSON HUGH R) 21 May 1957 (1957-05-21) cited in the application figure 1 column 1, paragraph 3 - column 2, paragraph 4 ----- -/--	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2005

Date of mailing of the international search report

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/014214

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Week 200030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-344948 XP002320337 &amp; JP 2000 109550 A (NIPPON ESTER CO) 18 April 2000 (2000-04-18) abstract</p>	1-25
Y	<p>DD 153 975 B (HOFFMANN, HANS-PETER, DD; KOEHLER, WOLFGANG, DD; LANGNER, SIEGFRIED, DD) 17 February 1982 (1982-02-17) figure 1 example 1 page 4, paragraph 2</p>	1-25
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 063 (C-332), 13 March 1986 (1986-03-13) &amp; JP 60 202121 A (HITACHI SEISAKUSHO KK; others: 01), 12 October 1985 (1985-10-12) abstract</p>	1-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014214

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1503688	A1	05-02-1970	AT 271386 B	27-05-1969
			BE 685215 A	16-01-1967
			DE 6601277 U	06-03-1969
			LU 51817 A	24-10-1966
			SE 334344 B	26-04-1971
US 2793235	A	21-05-1957	NONE	
JP 2000109550	A	18-04-2000	NONE	
DD 153975	B	17-02-1982	DD 153975 A3	17-02-1982
JP 60202121	A	12-10-1985	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014214

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G63/78 B01D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 15 03 688 A1 (KARL FISCHER, APPARATE- U. ROHRLEITUNGSBAU; CHATILLON S.A. ITALIANA PER) 5. Februar 1970 (1970-02-05) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1 Seite 5, Absatz 2	1-25
Y	US 2 793 235 A (JENKINSON HUGH R) 21. Mai 1957 (1957-05-21) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1 Spalte 1, Absatz 3 - Spalte 2, Absatz 4	1-25



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 200030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-344948 XP002320337 & JP 2000 109550 A (NIPPON ESTER CO) 18. April 2000 (2000-04-18) Zusammenfassung -----	1-25
Y	DD 153 975 B (HOFFMANN, HANS-PETER, DD; KOEHLER, WOLFGANG, DD; LANGNER, SIEGFRIED, DD) 17. Februar 1982 (1982-02-17) Abbildung 1 Beispiel 1 Seite 4, Absatz 2 -----	1-25
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 010, Nr. 063 (C-332), 13. März 1986 (1986-03-13) & JP 60 202121 A (HITACHI SEISAKUSHO KK; others: 01), 12. Oktober 1985 (1985-10-12) Zusammenfassung -----	1-25

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1503688	A1	05-02-1970	AT	271386 B	27-05-1969
			BE	685215 A	16-01-1967
			DE	6601277 U	06-03-1969
			LU	51817 A	24-10-1966
			SE	334344 B	26-04-1971
-----					
US 2793235	A	21-05-1957	KEINE		
-----					
JP 2000109550	A	18-04-2000	KEINE		
-----					
DD 153975	B	17-02-1982	DD	153975 A3	17-02-1982
-----					
JP 60202121	A	12-10-1985	KEINE		
-----					